

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/087785 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 64/14**,  
64/16, 64/02, C07D 311/60, 311/64

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002952

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. März 2004 (20.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 15 290.3 4. April 2003 (04.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HEUER, Helmut-Werner** [DE/DE]; Kastanienstr. 7, 47829 Krefeld (DE). **WEHRMANN, Rolf** [DE/DE]; Scheiblerstr. 101, 47800 Krefeld (DE). **ERKELENZ, Michael** [DE/DE]; Ringstr. 23, 47239 Duisburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ULTRA-RAMIFIED POLYCARBONATES AND COPOLYCARBONATES EXHIBITING AN IMPROVED FLOW CHARACTERISTICS, THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: HOCHVERZWEIGTE POLYCARBONATE UND COPOLYCARBONATE MIT VERBESSERTER FLIESSFÄHIGKEIT, IHRE HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to ramified easyflowing polycarbonates and copolycarbonates, to method for the production and the use thereof for producing certain products and to the thus produced products.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind leichtfliessende, verzweigte Polycarbonate und Copolycarbonate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung bestimmter Produkte sowie die daraus erhältlichen Produkte.



WO 2004/087785 A1

**Hochverzweigte Polycarbonate und Copolycarbonate mit verbesserter Fließfähigkeit, ihre Herstellung und Verwendung**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind verzweigte Polycarbonate und Copolycarbonate mit verbesserter Fließfähigkeit, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung bestimmter Produkte, sowie die daraus erhältlichen Produkte.

Aromatische Polycarbonate gehören zur Gruppe der technischen Thermoplaste. Sie zeichnen sich durch die Kombination der technologisch wichtigen Eigenschaften Transparenz, Wärmeformbeständigkeit und Zähigkeit aus.

Zur Gewinnung hochmolekularer linearer Polycarbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren werden im Zweiphasengemisch die Alkalisalze von Bisphenolen mit Phosgen umgesetzt. Das Molekulargewicht kann durch die Menge an Monophenolen wie z.B. Phenol oder tert.-Butylphenol gesteuert werden. Bei diesen Umsetzungen entstehen praktisch ausschließlich lineare Polymere. Dies kann durch Endgruppenanalyse nachgewiesen werden.

Zur Herstellung von linearen Polycarbonaten nach dem Phasengrenzflächenverfahren sei beispielhaft auf H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York 1964 S. 33 ff. und auf Polymer Reviews, Vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, Kap. VIII, S. 325 verwiesen.

In US B 4 185 009, DE A 25 00 092 und JP B 79039040 ist ein Verfahren beschrieben, in dem, ausgehend von Gemischen spezieller Bisphenole mit Kettenabbrecher und Isatinbisphenolen als Verzweiger, nach Umsetzung mit Phosgen in einer Phasengrenzflächenreaktion verzweigte, hochmolekulare Polycarbonate erhalten werden können. In DE A 42 40 313 werden Copolycarbonate mit verbesserter Fließfähigkeit auf Basis von Bisphenol A und Bisphenol TMC mit Isatinbiskresol als Verzweiger beschrieben.

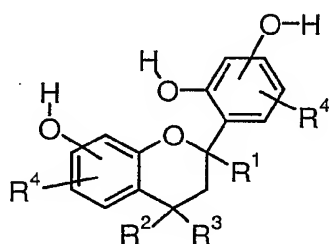
In DE A 19913533 werden hochverzweigte Polycarbonate beschrieben, bei deren Herstellung oligomere oder polymere Verzweiger zum Einsatz kommen. In DE A 19 943 642 sind verzweigte Polycarbonate angegeben, die aufgrund ihrer Strukturviskosität für den Einsatz als Wasserflaschenmaterial geeignet sind.

So beschreibt US B 5 367 044 Flaschen aus verzweigtem Polycarbonat, bei dem 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)ethan (THPE) als Verzweiger in Mengen von 0,28 bis 0,36 mol-% eingesetzt wird.

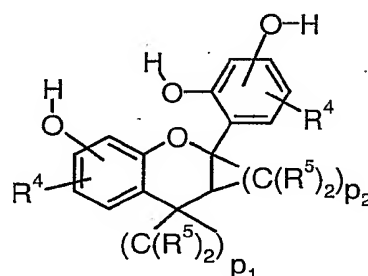
Verzweigte Polycarbonate sind wegen ihrer im Vergleich zu linearen Polycarbonaten besseren Fließfähigkeit besonders für Anwendungen von Interesse, bei denen gutes Fließen der Polymer-  
schmelze bei höheren Scherraten erwünscht ist, d. h. zum Beispiel beim Spritzgießen komplexer  
Strukturen. Verzweigte Polycarbonate zeichnen sich durch Strukturviskosität aus und können nicht  
5 mehr als newtonsche Fluide angesehen werden.

Die im Stand der Technik vorbeschriebenen verzweigten Polycarbonate bzw. deren Herstellungsverfahren sind jedoch bezüglich ihrer Herstellung unbefriedigend bzw. haben den Nachteil, dass  
die erreichbaren Verzweigungsgrade beschränkt sind. Der Einsatz von Verzweigern führt ab einer  
gewissen Menge zur Vergelung, was sich im Auftreten von unerwünschten Gelpartikeln äußert.  
10 Hoch verzweigte Polycarbonate sind mit den gängigen Verzweigern gar nicht zu realisieren, da der  
Reaktionsansatz beim Einsatz von höheren Verzweigerkonzentrationen nicht mehr rührbar ist. Es  
entsteht ein hochviskoser Klumpen, den man auch als Qualle bezeichnet.

Es bestand daher die Aufgabe, langkettig-verzweigte Polycarbonate und Verfahren zu deren Herstellung verfügbar zu machen, welche diese Nachteile vermeiden. Diese Aufgabe wird über-  
15 raschenderweise durch den Einsatz von Verzweigern der allgemeinen Formeln (1a) und/oder (1b),



1 a



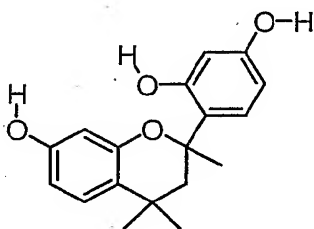
1b

in welcher

- $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  für lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{10}$  Alkyl, bevorzugt für lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_8$  Alkyl, besonders bevorzugt für lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_6$  Alkyl stehen,
- 20  $R^4$  für Wasserstoff oder lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{10}$  Alkyl, bevorzugt lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_8$  Alkyl, besonders bevorzugt für Wasserstoff oder lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_6$  Alkyl stehen,
- $R^5$  für Wasserstoff oder lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{10}$  Alkyl, besonders bevorzugt für Wasserstoff und Methyl stehen,

p<sub>1</sub> und p<sub>2</sub> unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 3 und 10, bevorzugt zwischen 3 und 6, besonders bevorzugt für 3 oder 4 stehen.

Insbesondere bevorzugt werden Strukturen der allgemeinen Formel (1a) eingesetzt, die sich von Resorcin ableiten. Ganz besonders bevorzugt kommt ein Verzweiger mit der Struktur (1c) zum Einsatz, der sich aus Resorcin und Aceton ableitet.



1 c

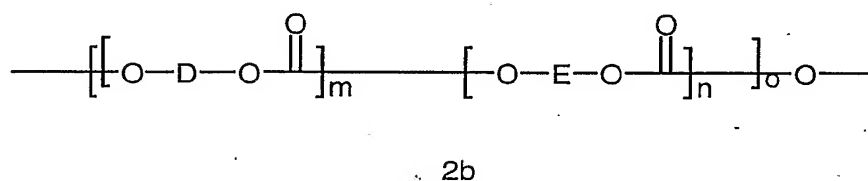
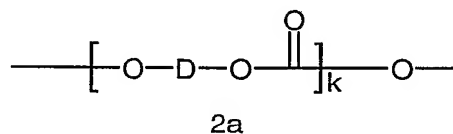
Überraschenderweise wurde dabei auch gefunden, dass die Schmelzviskosität der erhaltenen Polycarbonate sowohl bei niedrigen als auch höheren Scherraten niedrigere Werte als der Stand der Technik aufweisen (bei ansonsten vergleichbarem Molekulargewicht und mechanischen Eigenschaften). Dies ist besonders für die Herstellung von größeren Spritzgussteilen, wie z.B. Autoscheiben, von Bedeutung. Dadurch ist eine leichtere Befüllung der Formen mit gängigen Spritzgussmaschinen möglich.

Diese erfindungsgemäßen Verzweiger lassen sich aus Resorcin- oder Hydrochinonderivaten und Ketonen, im einfachsten Fall z.B. mit Aceton in einer sauer-katalysierten Reaktion herstellen (siehe z.B. P. Livant et al., J. Org. Chem. 1997, 62 737-742).

Die Synthese der Verzweiger wird z.B. als Kondensationsreaktion von linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkylketonen oder C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> Cycloalkylketonen, bevorzugt linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> Alkylketonen, oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> Cycloalkylketonen, besonders bevorzugt linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylketonen, oder C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> Cycloalkylketonen mit C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkylsubstituierten Resorcin- oder Hydrochinonderivaten in unpolaren Lösungsmitteln, bevorzugt Toluol, Xylol oder halogenierten Kohlenwasserstoffen, besonders bevorzugt Toluol oder Xylol, ganz besonders bevorzugt Toluol, bevorzugt unter Mithilfe eines sauren Katalysators, besonders bevorzugt ein saurer Ionenaustauscher, konzentrierte Schwefel- oder Salzsäure, ganz besonders bevorzugt ein saurer Ionenaustauscher oder konzentrierte Schwefelsäure, insbesondere bevorzugt ein saurer Ionenaustauscher bei Temperaturen bevorzugt zwischen 0 und 180°C besonders bevorzugt zwischen 0 und 160°C, ganz besonders bevorzugt zwischen 0 und

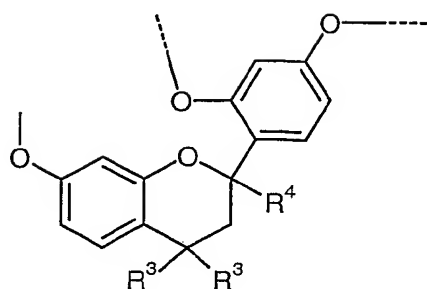
150°C mit einem Unterschuss von Resorcin- bzw. Hydrochinonderivat zu Ketonderivat von maximal 1 zu 2, bevorzugt von max. 1 zu 1,6, besonders bevorzugt von max. 1 zu 1,5 ausgeführt.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Polycarbonate bzw. Copolycarbonate, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verzweiger hergestellt wurden sowie die entsprechenden Herstellungsverfahren. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verzweiger hergestellten verzweigten Polycarbonate, enthaltend die von den Verbindungen der Formeln 1a und/oder 1b abgeleiteten Verzweigerstrukturen, werden beispielhaft aber nicht ausschließlich durch die allgemeinen Formeln (2a) und (2b) dargestellt,

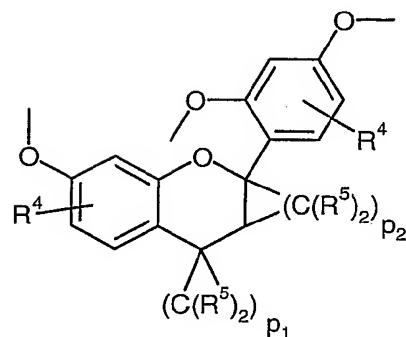


- 10 worin der Rest O-D-O bzw. O-E-O für beliebige Diphenolatreste steht, in denen -D- und -E- unabhängig voneinander ein aromatischer Rest mit 6 bis 40 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische oder kondensierte, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende aromatische Kerne enthalten kann und gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylresten oder Halogen substituiert ist und aliphatische Reste, cycloaliphatische Reste, aromatische Kerne oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann und in denen k für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4000, bevorzugt zwischen 2 und 2000 besonders bevorzugt zwischen 2 und 1000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 500 und insbesondere bevorzugt zwischen 2 und 300 steht, m, n und o jeweils unabhängig voneinander für Zahlen zwischen 1 und 4000, bevorzugt zwischen 1 und 2000 besonders bevorzugt zwischen 1 und 1000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 500 und insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 300 stehen,
- 20

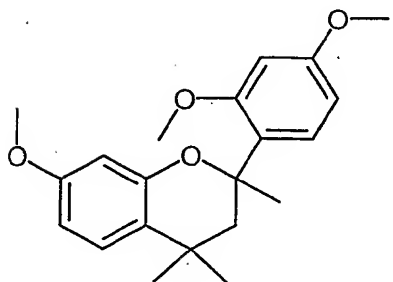
-O-D-O- und -O-E-O- können dann unabhängig voneinander auch für einen von den Verzweigern der Formeln 1a bis 1c abgeleiteten Rest Va, Vb oder Vc, bevorzugt Va und Vc, besonders bevorzugt Vc stehen,



Va

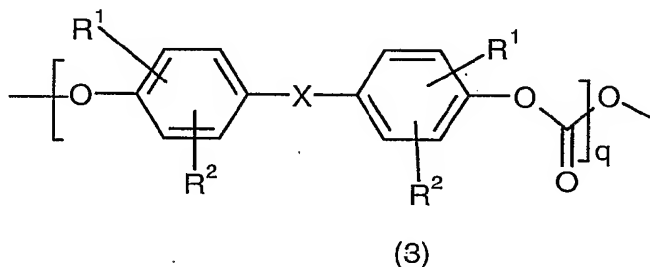


Vb



Vc

5 worin die Reste  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  sowie  $p_1$  und  $p_2$  die oben genannten Bedeutungen besitzen und womit dann an dieser Stelle eine dritte Verknüpfungsstelle, eine Verzweigung der Polymerkette, auftritt.



(3)

Bevorzugte Diphenolateinheiten der erfindungsgemäßen verzweigten Polycarbonate und Copolycarbonate leiten sich von allgemeinen Strukturen der Formel (3) ab, wobei die Klammer die zugrunde liegenden Diphenolatrete beschreibt, in denen  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für

10 H, lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{18}$  Alkyl- oder Alkoxyreste, Halogen wie Cl oder Br oder für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest, bevorzugt für H oder lineare oder verzweigte  $C_1$ - $C_{12}$  Alkyl-, besonders bevorzugt für H oder  $C_1$ - $C_8$  Alkylreste und ganz besonders bevorzugt für H oder Methyl stehen und X für eine Einfachbindung,  $-SO_2$ -,  $-CO$ -,  $-O$ -,  $-S$ -, einen  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylen-,  $C_2$ - bis  $C_5$ -Alkyliden-,  $C_5$ - bis  $C_6$ -Cycloalkylidenrest, der mit  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkyl,

15 vorzugsweise Methyl- oder Ethylresten substituiert sein kann, oder einen  $C_6$ - bis  $C_{12}$ -Arylenrest, der gegebenenfalls mit weiteren Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, steht, wobei q für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4000, bevorzugt zwischen 2 und 2000

besonders bevorzugt zwischen 2 und 1000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 500 und insbesondere zwischen 2 und 300 steht.

Besonders bevorzugt leiten sich die Diphenolatreste in den Formeln (2) und (3) von den im folgenden noch genannten, geeigneten Diphenolen ab.

- 5 Beispielhaft werden für die Diphenole, die der allgemeinen Formel (3) zugrunde liegen, Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxybiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,  $\alpha,\alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen, und auch  $\alpha,\omega$ - Bis-(hydroxyphenyl)-polysiloxane genannt.
- 10

- Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,1-1,4-Bis-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]benzol, 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M), 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.
- 15

- 20 Besonders bevorzugte Diphenole sind beispielsweise 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M), 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC).
- 25

Ganz besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M) und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC).

- Die Diphenole können sowohl allein als auch im Gemisch miteinander verwendet werden; es sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate einbezogen. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. H. J. Buysch et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 5. Ed., Vol. 19, p. 348).
- 30

Es werden bestimmte geringe Mengen, vorzugsweise Mengen zwischen 0,05 und 15 mol-%, besonders bevorzugt 0,1-10 mol-%, ganz besonders bevorzugt 0,2-5 mol-%, bezogen auf die Mole eingesetzter Diphenole, an trifunktionellen Verbindungen der Formeln (1) ((1a), (1b) und/oder (1c) bzw. (Va), (Vb) und/oder (Vc)) als sogenannte Verzweiger, eingesetzt. Die resultierende Langkettenverzweigung führt zu rheologischen Eigenschaften der erhaltenen Polycarbonate, die sich in einer verbesserten Fließfähigkeit im Vergleich zu linearen Typen äußert.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung verzweigter Polycarbonate und Copolycarbonate der Formeln (2a) und (2b), dadurch gekennzeichnet, dass Bisphenole und Verzweiger (1a) und/oder (1b) in wässriger alkalischer Lösung gelöst werden und mit einer gegebenenfalls in einem Lösemittel gelösten Carbonatquelle wie Phosgen in einem Zweiphasengemisch aus einer wässrigen alkalischen Lösung, einem organischen Lösemittel und einem Katalysator, bevorzugt einer Aminverbindung, zur Reaktion gebracht werden. Die Reaktionsführung kann auch mehrstufig erfolgen.

Die Konzentration der Bisphenole in der wässrigen alkalischen Lösung beträgt 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% besonders bevorzugt 2 bis 18 Gew.-% und ganz besonders 3 bis 15 Gew.-%. Die wässrige alkalische Lösung besteht aus Wasser, in dem Hydroxide von Alkali- oder Erdalkalimetallen gelöst sind. Bevorzugt sind Natrium- und Kaliumhydroxide.

Bei der Verwendung von Phosgen als Carbonatquelle beträgt das Volumenverhältnis wässrige alkalische Lösung zu organischem Lösemittel 5:95 bis 95:5 bevorzugt 20:80 bis 80:20, besonders bevorzugt 30:70 bis 70:30 und ganz besonders bevorzugt 40:60 bis 60:40. Das Molverhältnis Bisphenol zu Phosgen ist kleiner als 1:10, bevorzugt kleiner als 1:6 besonders bevorzugt kleiner als 1:4 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 1:3. Die Konzentration der erfindungsgemäßen verzweigten Polycarbonate und Copolycarbonate in der organischen Phase beträgt 1,0 bis 25 Gew.-% bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 18 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%.

Die Konzentration der Aminverbindung beträgt bezogen auf die eingesetzte Bisphenolmenge 0,1 bis 10 mol-% bevorzugt 0,2 bis 8 mol-% besonders bevorzugt 0,3 bis 6 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 5 mol-%.

Bei der Carbonatquelle handelt es sich um Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen, bevorzugt um Phosgen. Für den Fall, dass Phosgen eingesetzt wird, kann gegebenenfalls auf ein Lösemittel verzichtet und das Phosgen direkt in das Reaktionsgemisch eingeleitet werden.



Als Katalysator können tertiäre Amine wie Triethylamin oder N-Alkylpiperidine eingesetzt werden. Als Katalysatoren geeignet sind Trialkylamine und 4-(Dimethylamino)pyridin. Besonders geeignet sind Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin und N-Propylpiperidin.

- 5 Als organisches Lösemittel kommen halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid und/oder Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Trichlorbenzol oder Gemische davon oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Toluol oder Xylole in Frage.

Die Reaktionstemperatur kann  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  betragen, bevorzugt  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$  besonders bevorzugt  $10^{\circ}\text{C}$  bis  $70^{\circ}\text{C}$  und ganz besonders bevorzugt  $10^{\circ}\text{C}$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  betragen.

- 10 Die Molekulargewichte  $M_w$  der erfindungsgemäßen verzweigten Polycarbonate und Copolycarbonate liegen im Bereich von 6 000 bis 200 000 g/Mol, bevorzugt zwischen 6 000 und 100 000 g/Mol besonders bevorzugt zwischen 10 000 und 80 000 g/Mol und ganz besonders bevorzugt zwischen 12 000 und 70 000 g/Mol (bestimmt mittels GPC und Polycarbonateichung).

- Bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt sind Ausführungsformen, welche von  
15 den unter bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt bzw., vorzugsweise etc. genannten Parametern, Verbindungen, Definitionen und Erläuterungen Gebrauch machen.

Die in der Beschreibung aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Definitionen, Parameter, Verbindungen und Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden.

- 20 Die erfindungsgemäßen verzweigten Polycarbonate und Copolycarbonate können in bekannter Weise aufgearbeitet und zu beliebigen Formkörpern verarbeitet werden, beispielsweise durch Extrusion, Spritzguss oder Extrusionsblasformen.

- Den erfindungsgemäßen verzweigten Polycarbonaten und Copolycarbonaten können noch andere aromatische Polycarbonate und/oder andere aromatische Polyestercarbonate und/oder andere aromatische Polyester in bekannter Weise zugemischt werden, beispielsweise durch Compoundierung.  
25

- Den erfindungsgemäßen verzweigten Polycarbonaten und Copolycarbonaten können noch die für diese Thermoplasten üblichen Additive wie Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Antistatika und Pigmente in den üblichen Mengen zugesetzt werden; gegebenenfalls können das  
30 Entformungsverhalten, das Fließverhalten, und/oder die Flammwidrigkeit noch durch Zusatz externer Entformungsmittel, Fließmittel, und/oder Flammschutzmittel verbessert werden (z.B.

Alkyl- und Arylphosphite, -phosphate, -phosphane, -niedermolekulare Carbonsäureester, Halogenverbindungen, Salze, Kreide, Quarzmehl, Glas- und Kohlenstofffasern, Pigmente und deren Kombination. Solche Verbindungen werden z.B. in WO 99/55772, S. 15 – 25, und in den entsprechenden Kapiteln des "Plastics Additives Handbook", ed. Hans Zweifel, 5<sup>th</sup> Edition 2000, Hanser Publishers, Munich. beschrieben).

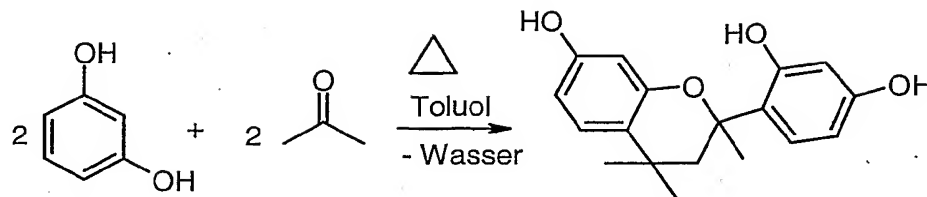
Die erfindungsgemäßen verzweigten Polycarbonate und Copolycarbonate, gegebenenfalls in Abmischung mit anderen Thermoplasten und/oder üblichen Additiven, können zu beliebigen Formkörpern/Extrudaten verarbeitet überall dort eingesetzt werden, wo bereits bekannte Polycarbonate, Polyestercarbonate und Polyester eingesetzt werden. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils eignen sie sich insbesondere als Materialien für den Spritzguss von größeren Formteilen, beispielsweise Autoscheiben und Plattenware. Sie eignen sich aber auch als Substratmaterialien für optische Datenspeicher wie z.B. CD, CD-R, DVD, oder DVD-R, sind aber auch beispielsweise als Folien im Elektrosektor als Formteile im Fahrzeugbau und als Platten für Abdeckungen im Sicherheitsbereich einsetzbar. Weitere mögliche Anwendungen der erfindungsgemäßen Polycarbonate sind:

1. Sicherheitsscheiben, die bekanntlich in vielen Bereichen von Gebäuden, Fahrzeugen und Flugzeugen erforderlich sind, sowie als Schilde von Helmen.
2. Herstellung von Folien, insbesondere Skifolien.
3. Herstellung von Blaskörpern (siehe beispielsweise US-Patent 2 964 794), beispielsweise 1 bis 5 Gallon Wasserflaschen.
4. Herstellung von lichtdurchlässigen Platten, insbesondere von Hohlkammerplatten, beispielsweise zum Abdecken von Gebäuden wie Bahnhöfen, Gewächshäusern und Beleuchtungsanlagen.
5. Herstellung optischer Datenspeicher.
6. Zur Herstellung von Ampelgehäusen oder Verkehrsschildern.
7. Zur Herstellung von Schaumstoffen (siehe beispielsweise DE-B 1 031 507).
8. Zur Herstellung von Fäden und Drähten (siehe beispielsweise DE-B 1 137 167 und DE-A 1 785 137).
9. Als transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Glasfasern für lichttechnische Zwecke (siehe beispielsweise DE-A 1 554 020).
10. Als transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Bariumsulfat, Titandioxid und oder Zirkoniumoxid bzw. organischen polymeren Acrylatkautschuken (EP-A 634 445, EP-A 269324) zur Herstellung von lichtdurchlässigen und lichtstreuenden Formteilen.

11. Zur Herstellung von Präzisionsspritzgussteilchen, wie beispielsweise Linsenhalterungen. Hierzu verwendet man Polycarbonate mit einem Gehalt an Glasfasern, die gegebenenfalls zusätzlich etwa 1 - 10 Gew.-%  $\text{MoS}_2$ , bezogen auf Gesamtgewicht, enthalten.
12. Zur Herstellung optischer Geräteteile, insbesondere Linsen für Foto- und Filmkameras (siehe beispielsweise DE-A 2 701 173).
13. Als Lichtübertragungsträger, insbesondere als Lichtleiterkabel (siehe beispielsweise EP-A 0 089 801).
14. Als Elektroisolierstoffe für elektrische Leiter und für Steckergehäuse sowie Steckverbinder.
15. Herstellung von Mobiltelefongehäusen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Parfüm, Rasierwasser und Hautschweiß.
16. Network interface devices
17. Als Trägermaterial für organische Fotoleiter.
18. Zur Herstellung von Leuchten, z.B. Scheinwerferlampen, als sogenannte "head-lamps", Streulichtscheiben oder innere Linsen, sowie Langfeldleuchten.
19. Für medizinische Anwendungen, z.B. Oxygenatoren, Dialysatoren.
20. Für Lebensmittelanwendungen, wie z.B. Flaschen, Geschirr und Schokoladenformen.
21. Für Anwendungen im Automobilbereich, wo Kontakt zu Kraftstoffen und Schmiermitteln auftreten kann, wie beispielsweise Stoßfänger gegebenenfalls in Form geeigneter Blends mit ABS oder geeigneten Kautschuken.
22. Für Sportartikel, wie z.B. Slalomstangen oder Skischuhschnallen.
23. Für Haushaltsartikel, wie z.B. Küchenspülen und Briefkastengehäuse.
24. Für Gehäuse, wie z.B. Elektroverteilerschränke.
25. Gehäuse für Elektrozahnbürsten und Föngehäuse.
26. Transparente Waschmaschinen – Bullaugen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber der Waschlösung.
27. Schutzbrillen, optische Korrekturbrillen.
28. Lampenabdeckungen für Kücheneinrichtungen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Küchendunst insbesondere Öldämpfen.
29. Verpackungsfolien für Arzneimittel.
30. Chip-Boxen und Chip-Träger
31. Für sonstige Anwendungen, wie z. B. Stallmasttüren oder Tierkäfige.

Die Formkörper und Extrudate aus den erfindungsgemäßen Polymeren sind ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung illustrieren ohne sie jedoch einzuschränken.

BeispieleBeispiel 1

250 g (2,27 mol) Resorcin; 197,8 g (3,41 mol) Aceton und 1800 ml Toluol wurden unter Stickstoff vorgelegt und bei 50°C homogen gelöst. 416 g saurer Ionenaustauscher (Lewatit K1221, Fa. Bayer Leverkusen) wurden hinzugegeben und der Ansatz anschließend auf 82°C Sumpftemperatur (130°C Badtemperatur) erhitzt. Nach ca. 1 Stunde entstand eine leicht beige-trübe Suspension. Es wurden weitere 3 Stunden nachgerührt. Nach Abkühlung wurde das Produkt durch Filtration aus der Reaktionslösung isoliert und im Wasserstrahlvakuum über Nacht getrocknet.

10 Ausbeute: 140 g (41 % der Theorie) eines weißen Pulvers.

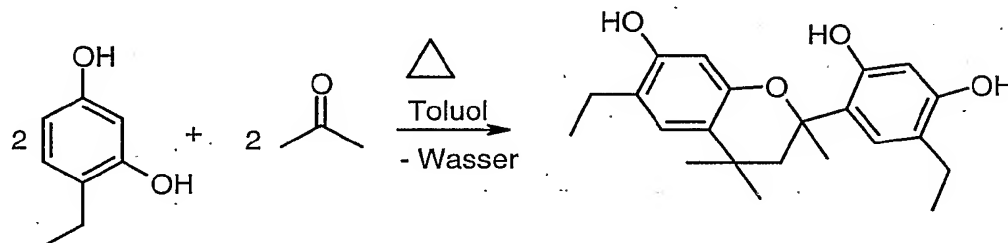
## Analytik:

- <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, TMS, DMSO)  $\delta$  = 9,28 (s, 1H), 9,04 (s, 1H), 8,94 (s, 1H), 6,90-6,94 (d, 1H), 6,80-6,84 (d, 1H), 6,25-6,26 (d, 3H), 6,01-6,04 (d, 1H), 2,89-2,93 (d, 1H), 1,73-1,77 (d, 1H), 1,57 (s, 3H), 1,14 (s, 3H), 0,66 (s, 3H).
- 15 • Ein 2D-HMBC-Experiment bestätigt die unter Beispiel 1 angegebene Struktur. Es wird nur ein Isomer mit einem aromatischen Ring an einem quartären C-Atom, benachbart zu einem Sauerstoffatom detektiert.
- GC-MS nach Derivatisierung als Trimethylsilylderivat: Es wird hierbei die erwartete Masse TMS-MG=516 als einziger Produktpeak gefunden.

20 Beispiel 2 – 8

Analog Beispiel 1 werden Synthesen des Verzweigers unter veränderten Bedingungen bzgl. des Stöchiometrieverhältnisses Resorcin/Aceton durchgeführt. Die Ausbeuten sind in folgender Tabelle angegeben:

Nr.	Einwaage g Resorcin	Einwaage Mol Resorcin	Einwaage g Aceton	Einwaage mol Aceton	Verhältnis Mol Resorcin/ Aceton	Ionenaus- tauscher g	Toluol ml	Aus- beute g	Ausbeute %
2	500	4,54	395,6	6,81	1 zu 1,5	833,3	4000	200,99	(681,82g) 29,5%
3	250	2,27	197,8	3,41	1 zu 1,5	416	1800	63,16	(340g) 18,6%
4	250	2,27	197,8	3,41	1 zu 1,5	416	1800	140	(340g) 41%
5	1750	15,89	593,4	10,22	1 zu 0,6	1248	5400	240	(2386,4g) 10,1%
6	1000	9,08	791,2	13,62	1 zu 1,5	1664	8000	390	(1363g) 28,6%
7	1000	9,08	791,2	13,62	1 zu 1,5	1664	8000	370	(1363g) 27,1%
8	1000	9,08	791,2	13,62	1 zu 1,5	1664	8000	420	(1363g) 30,8%

**Beispiel 9**

37,31 g (0,27 mol) 4-Ethylresorcin (Fa. Aldrich); 23,52 g (0,405 mol) Aceton und 300 ml Toluol wurden unter Stickstoff vorgelegt und bei 50°C homogen gelöst. 50 g saurer Ionenaustauscher (Lewatit K1221, Fa. Bayer Leverkusen) wurden hinzugegeben und der Ansatz anschließend auf Rückfluss erhitzt. Nach ca. 1 Tag entstand eine gelbe, klare Lösung, nach 2 Tagen eine orange-trübe Lösung mit etwas Niederschlag. Dieser wurde nach dem Abkühlen durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wurde eingedunstet, wodurch 29,0 g eines braunen Rohproduktes erhalten wurde, welches in einer Mischung aus Methylenchlorid/Petrolether (1:1) umkristallisiert werden konnte. Dadurch konnte 13 g eines hell-beige bis gelben Feststoff erhalten werden, welcher noch mal in einer Mischung aus Methylenchlorid/Petrolether (1:1) umkristallisiert wurde. Nach dem Trocknen im Wasserstrahlvakuum über Nacht bei 60°C wurde das gewünschte Produkt erhalten.

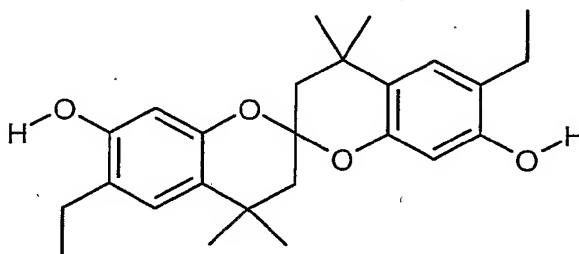
Ausbeute: 7,0 g (14,5 % der Theorie) eines weißen Pulvers.

Analytik:

- $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, TMS, DMSO)  $\delta$  = 9,02 (s, 1H), 8,92 (s, 1H), 8,75 (s, 1H), 6,90-6,94 (d, 1H), 6,80 (s, 2H), 6,33-6,27 (d, 2H), 2,86-2,82 (d, 1H), 2,15-2,45 (m, 4 H), 1,79-1,75 (d, 1H), 1,54 (s, 3H), 1,15 (s, 3H), 1,04 (t, 3H), 0,89 (t, 3H) 0,67 (s, 3H).
- Ein durch  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, TMS, DMSO) identifiziertes Nebenprodukt (zu Beginn abgetrennter Niederschlag) hat folgende Struktur:

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, TMS, DMSO)  $\delta$  = 8,84 (s, 2H), 6,98 (s, 2H), 5,97 (s, 2H), 2,42-2,50 (m, 4H), 2,0-1,85 (m, 4 H), 1,46 (s, 6H), 1,25 (s, 6H), 1,07-1,1 (t, 6H).

#### 10 Beispiel 10



Zu einer mit Stickstoff inertisierten Lösung von 4096,3 g (17,94 mol) Bisphenol A und 1584 g (39,6 mol) Natriumhydroxid in 28,4 l Wasser werden 28,4 l Methylenchlorid und 9 l Chlorbenzol hinzugegeben. Bei einer einstufigen Fahrweise gibt man 17,30 g (0,0576 mol bzw. 0,32 mol-% bzgl. Bisphenol A) des Verzweigers aus Beispiel 1 und 91,92 g (0,612 mol bzw. 3,4 mol-% bzgl. Bisphenol A) p-tert.-Butylphenol (BUP) als Kettenabbrecher hinzu. Bei einem pH-Wert von 13,4 und 21°C gibt man im Verlauf von 1 Stunde und 20 Minuten 3560 g (36 mol) Phosgen hinzu. Um den pH-Wert nicht unter 12,6 fallen zu lassen, wurde während der Phosgenierung 25 %-ige Natronlauge zugegeben. Nach beendeter Phosgenierung und Spülung mit Stickstoff gibt man 24,7 ml (0,18 mol, 1 mol-% bzgl. Bisphenol A) n-Ethylpiperidin als Katalysator zu und lässt 1 Stunde nachrühren. Die organische Phase wird nach Abtrennen der wässrigen Phase mit Phosphorsäure angesäuert und mit destilliertem Wasser neutral und salzfrei gewaschen. Nach Lösungsmittelaustausch gegen Chlorbenzol wird das Produkt über einen Ausdampfextruder extrudiert.

Man erhält 3951,5 g Polycarbonat.

Analytik:

- $^1\text{H-NMR}$     Gehalt an Verzweiger: 0,28 mol-%

Gehalt an Kettenabbrecher: 3,28 mol-%

- relative Lösungsviskosität in Methylenchlorid (0,5 g/100 ml Lösung): 1,30
- 5    • GPC (Kalibrierung gegen BPA-Polycarbonat): Molekulargewicht  $M_w=31786$ , Uneinheitlichkeit  $D=2,55$ )

### **Beispiel 11**

Ermittlung der Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit (ISO 11443).

Das in Beispiel 10 erhaltene verzweigte Polycarbonat wird bei 300 °C rheologisch untersucht.

- 10    Dabei werden folgende Daten erhalten:

	<u>Schergefälle [s<sup>-1</sup>]</u>	<u>Viskosität [Pas]</u>
	50	851
	100	727
	200	612
15	500	459
	1000	343
	1500	276
	5000	134

### **Beispiel 12** (Vergleichsbeispiel)

- 20    Zum Vergleich wird analog Beispiel 11 ein lineares BPA-Polycarbonat (Makrolon 3108, Bayer AG) mit einem Molekulargewicht  $M_w=31000$  herangezogen.

	<u>Schergefälle [s<sup>-1</sup>]</u>	<u>Viskosität [Pas]</u>
	50	789
	100	764
25	200	704
	500	571
	1000	448
	1500	351
	5000	172

Wie aus dem Vergleich der Viskositätsdaten zwischen Beispiel 11 und 12 zu ersehen, ist die Schmelzviskosität bei 300°C bei gleichem Molekulargewicht fast über den ganzen Bereich des Schergefälles geringer (außer bei sehr niedrigen Scherraten). Bei höheren Scherraten (Spritzgussanwendungen) fließt das verzweigte Polycarbonat aus Beispiel 2 leichter als das Vergleichsmaterial.

### **Beispiel 13 -31**

Analog Beispiel 2 werden folgende verzweigte Polycarbonate hergestellt, die sich durch einen höheren Gehalt an eingebautem Verzweiger aus Beispiel 1 auszeichnen.

Bei- spiel	Mol%BUP	Mol% Verzweiger aus Beispiel 1	Verhältnis %BUP % Verzweiger	Rel. Lösungs- Viskosität	Tg ( °C)	Mw	Mn
13	3	0,5	6	1,304	147,7	36400	12230
14	5	0,7	7,1	1,267	144	29800	9870
15	7	1	7	1,215	140	23450	7223
16	10	1,5	6,7	1,172	132	20150	5380
17	12	3	4	1,162	129	22600	4740
18	3	0,7	4,3	1,44	151	66460	14000
19	5	1,25	4	1,361	148	57000	11800
20	8	1,5	5,3	1,219	141	27700	7400
21	10	3	3,3	1,288	139	59200	7800
22	5	0,7	7,1	1,283	148,6	31600	11500
23	3	0,8	3,76	1,548	154		
24	3	1	3	1,638	154		
25	3	1,2	2,5	1,794	151		
26	8	1,5	5,33	1,21	144,8	24400	6830
27	5	0,6	8,33	1,257	147,4	27300	9100
28	6	0,8	7,5	1,255	147,9	28800	9200
29	4	0,5	8	1,322	151,1	36860	11500
30	4	0,3	13,33	1,307	150,3	33100	11300
31	3	0,3	10	1,385	152,3	43700	15500



Überraschenderweise traten in keinem der erfindungsgemäßen Beispiele Probleme bei der Synthese auf, die sich in Form einer Qualle äußerten.

### **Beispiel 32**

Ermittlung der Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit (ISO 11443).

- 5 Das in Beispiel 26 erhaltene verzweigte Polycarbonat wird bei 300°C rheologisch untersucht. Dabei werden folgende Daten erhalten:

	<u>Schergefälle [s<sup>-1</sup>]</u>	<u>Viskosität [Pas]</u>
	50	138
	100	138
10	200	129
	500	110
	1000	91
	1500	80
	5000	49

### 15 **Beispiel 33**

Ermittlung der Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit (ISO 11443).

Das in Beispiel 27 erhaltene verzweigte Polycarbonat wird bei 300°C rheologisch untersucht. Dabei werden folgende Daten erhalten:

	<u>Schergefälle [s<sup>-1</sup>]</u>	<u>Viskosität [Pas]</u>
20	50	207
	100	203
	200	191
	500	163
	1000	137
25	1500	121
	5000	73

**Beispiel 34**

Ermittlung der Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit (ISO 11443).

Das in Beispiel 28 erhaltene verzweigte Polycarbonat wird bei 300°C rheologisch untersucht. Dabei werden folgende Daten erhalten:

5	<u>Schergefälle [s<sup>-1</sup>]</u>	<u>Viskosität [Pas]</u>
	50	420
	100	385
	200	328
	500	249
10	1000	193
	1500	165
	5000	89

**Beispiel 35**

Auf analoge Weise wie im Beispiel 10 wurde ein Polycarbonat aus 70 mol-% BPA, 30 mol-% 4,4'-  
15 Dihydroxybiphenyl (DOD), 0,3 mol-% des Verzweigers aus Beispiel 1, sowie 4,9 mol-% p-tert-Butylphenol als Kettenabbrécher hergestellt.

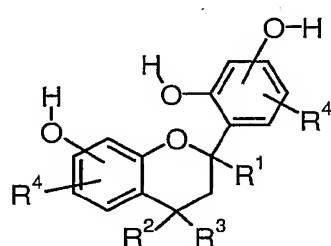
Analytik:

M<sub>w</sub>: 28700 g/mol; M<sub>n</sub>: 11200 g/mol

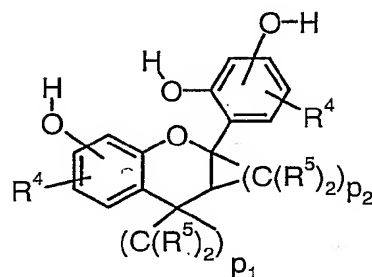
Vicat VSTB 120: 140 °C

**Patentansprüche**

1. Verwendung von Verbindungen der Formeln 1a und/oder 1b



1 a

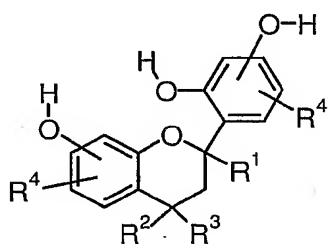


1b

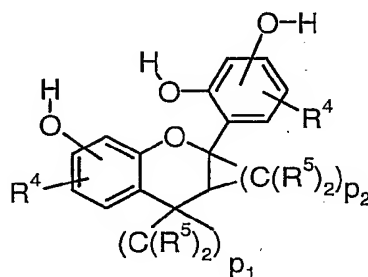
in welcher

- 5 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl, p<sub>1</sub> und p<sub>2</sub> unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 3 und 10 stehen, wobei R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> auch einen gemeinsamen gegebenenfalls substituierten C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> Cycloalkyl-Rest ergeben können (Formel 1 b), bzw. Mischungen solcher Verbindungen als Verzweiger bei der Herstellung von
- 10 Polycarbonaten und Copolycarbonaten.

2. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen der Formeln 1a und/oder 1b



1 a



1b

als Verzweiger eingesetzt werden.

- 15 3. Polycarbonat, enthaltend von den Verbindungen der Formeln 1a und/oder 1b abgeleitete Verzweigerstrukturen.
4. Produkte, aus Spritzguss- oder Extrusionsverfahren wie z. B. Autoscheiben, optische Datenspeicher, Platten, Folien und Flaschen, enthaltend Polycarbonate gemäß Anspruch 3.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/002952

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G64/14 C08G64/16 C08G64/02 C07D311/60 C07D311/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/020714 A (HEUER HELMUT-WERNER ; WEHRMANN ROLF (DE); BAYER AG (DE)) 13 March 2003 (2003-03-13) claims 1-7; example 4	1-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 December 1998 (1998-12-31) & JP 10 251395 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 22 September 1998 (1998-09-22) abstract	1-4
A	US 4 446 298 A (MARK VICTOR ET AL) 1 May 1984 (1984-05-01) claim 1	1-4
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 July 2004

Date of mailing of the international search report

05/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/002952

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 811 619 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 10 December 1997 (1997-12-10) claim 2 -----	1-4
A	EP 0 598 320 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 25 May 1994 (1994-05-25) Verbindungen C' und D' page 15 -----	1-4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/002952

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03020714	A	13-03-2003	DE 10141621 A1 WO 03020714 A1 EP 1421072 A1 US 2003120024 A1	06-03-2003 13-03-2003 26-05-2004 26-06-2003
JP 10251395	A	22-09-1998	NONE	
US 4446298	A	01-05-1984	DE 3344326 A1 JP 59134742 A NL 8304318 A	20-06-1984 02-08-1984 16-07-1984
EP 0811619	A	10-12-1997	JP 9328480 A JP 10071674 A CA 2207177 A1 CN 1170710 A DE 69703182 D1 DE 69703182 T2 EP 0811619 A1 TW 475926 B US 6270899 B1	22-12-1997 17-03-1998 06-12-1997 21-01-1998 02-11-2000 17-05-2001 10-12-1997 11-02-2002 07-08-2001
EP 0598320	A	25-05-1994	CA 2102148 A1 EP 0598320 A2 JP 6202321 A MX 9306980 A1	12-05-1994 25-05-1994 22-07-1994 31-01-1995

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/002952

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G64/14 C08G64/16 C08G64/02 C07D311/60 C07D311/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 03/020714 A (HEUER HELMUT-WERNER ; WEHRMANN ROLF (DE); BAYER AG (DE)) 13. März 2003 (2003-03-13) Ansprüche 1-7; Beispiel 4 -----	1-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 14, 31. Dezember 1998 (1998-12-31) & JP 10 251395 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 22. September 1998 (1998-09-22) Zusammenfassung -----	1-4
A	US 4 446 298 A (MARK VICTOR ET AL) 1. Mai 1984 (1984-05-01) Anspruch 1 ----- -/-	1-4

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/002952

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 811 619 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 10. Dezember 1997 (1997-12-10) Anspruch 2 -----	1-4
A	EP 0 598 320 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 25. Mai 1994 (1994-05-25) Verbindungen C' und D' Seite 15 -----	1-4



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002952

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03020714	A	13-03-2003	DE 10141621 A1	06-03-2003
			WO 03020714 A1	13-03-2003
			EP 1421072 A1	26-05-2004
			US 2003120024 A1	26-06-2003
JP 10251395	A	22-09-1998	KEINE	
US 4446298	A	01-05-1984	DE 3344326 A1	20-06-1984
			JP 59134742 A	02-08-1984
			NL 8304318 A	16-07-1984
EP 0811619	A	10-12-1997	JP 9328480 A	22-12-1997
			JP 10071674 A	17-03-1998
			CA 2207177 A1	06-12-1997
			CN 1170710 A	21-01-1998
			DE 69703182 D1	02-11-2000
			DE 69703182 T2	17-05-2001
			EP 0811619 A1	10-12-1997
			TW 475926 B	11-02-2002
			US 6270899 B1	07-08-2001
EP 0598320	A	25-05-1994	CA 2102148 A1	12-05-1994
			EP 0598320 A2	25-05-1994
			JP 6202321 A	22-07-1994
			MX 9306980 A1	31-01-1995